

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-503723

(P2002-503723A)

(43) 公表日 平成14年2月5日 (2002. 2. 5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 7 D 213/61		C 0 7 D 213/61	4 C 0 5 5
A 0 1 N 43/40	1 0 1	A 0 1 N 43/40	1 0 1 C 4 C 0 6 3
C 0 7 D 213/40		C 0 7 D 213/40	4 H 0 1 1
213/65		213/65	
213/85		213/85	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-532399 (P2000-532399)
 (86) (22) 出願日 平成11年2月16日 (1999. 2. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年8月17日 (2000. 8. 17)
 (86) 国際出願番号 P C T / G B 9 9 / 0 0 3 0 4
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 2 4 4 7
 (87) 国際公開日 平成11年8月26日 (1999. 8. 26)
 (31) 優先権主張番号 9 8 0 3 4 1 3 . 5
 (32) 優先日 平成10年2月19日 (1998. 2. 19)
 (33) 優先権主張国 イギリス (G B)
 (31) 優先権主張番号 9 8 1 3 9 9 8 . 3
 (32) 優先日 平成10年6月30日 (1998. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 アベンティス・クロツプサイエンス・ユ
ー・ケイ・リミテッド
イギリス国、ケンブリッジ・シー・ビー・
2・5・エイチ・ユ、ホウクストン (番
地なし)
 (72) 発明者 モロニー、ブライアン・アンソニー
イギリス国、エセツクス・シー・ビー・
10・1・エツクス・エル、サフロン・ウオ
ールデン、チエスターフオード・パーク
(番地なし)
 (74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外3名)

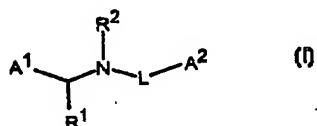
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 殺菌剤として有用な2-ピリジルメチルアミン誘導体

(57) 【要約】

植物病原体殺菌剤としての式 (I) の化合物および該化合物の塩 [式中、A¹ は置換2-ピリジルであり；A² は置換されていても良いフェニルであり；L は- (C=O)-、-SO₂-または- (C=S)-であり；R¹ は水素、置換されていても良いアルキルまたはアシルであり；R² は水素または置換されていても良いアルキルである] は、有用な植物病原体殺菌剤である。

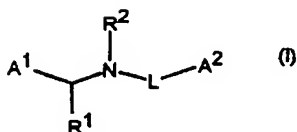
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式 I の化合物および該化合物の塩の植物病原体殺菌剤としての使用。

【化1】



【式中、

A¹ は置換 2-ピリジルであり；

A² は置換されていても良いフェニルであり；

L は - (C=O) -、- SO₂ - または - (C=S) - であり；

R¹ は水素、置換されていても良いアルキルまたはアシルであり；

R² は水素または置換されていても良いアルキルである。】

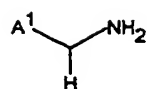
【請求項2】 A¹ が 3 位および／または 5 位に置換基を有し、他の位置には置換基を持たない 2-ピリジル基であり、R¹ および R² が水素であり、A² および L が請求項 1 で定義した通りである、請求項 1 に記載の式 I の化合物および該化合物の塩。

【請求項3】 農業的に許容される希釈剤または担体との混合で請求項 1 または 2 に記載の化合物を含む農薬組成物。

【請求項4】 植物病原性真菌によって感染したまたは感染しやすい部位で該真菌の殺菌を行う方法であって、前記部位に請求項 1 または 2 に記載の式 I の化合物を施用する段階を有する方法。

【請求項5】 式 I I a の中間体化合物の製造方法であって、

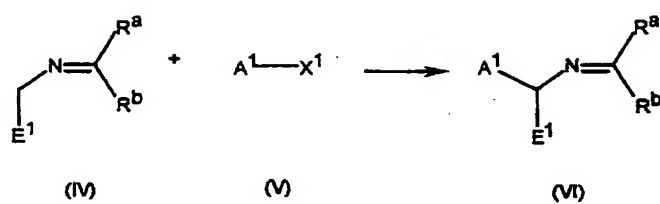
【化2】



(IIa)

a) 塩基性条件下に、式 I V の化合物を式 V の化合物と反応させて、式 V I の中間体を得る段階：

【化 3】



b) 式 V I の中間体を式 V I I の中間体に変換する段階：

【化 4】



および

c) 式 V I I の中間体を式 I I a の化合物に変換する段階：

【化 5】



[式中、

R^a および R^b は同一でも異なっても良く、それぞれが置換されていても良いアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、複素環またはフェニル（好ましくは置換されていても良いフェニル）であり；

E¹ は、電子吸引基および段階 c) に従って当業界の化学者に公知の方法を用いて水素によって置き換えることができる基の両方であり（好ましくはカルボキシ基またはカルボキシエステル基）；

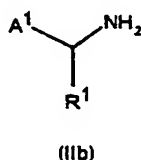
X¹ は脱離基であり；

A¹ および R¹ は請求項 1 で定義した通りである。]

を有する、前記方法。

【請求項 6】 中間体としての式 I I b の化合物および該化合物の塩。

【化 6】



[式中、A¹ は請求項 1 において定義した通りであり、R¹ は置換されていても良いアルキルである。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、殺菌活性を有する化合物、その製造、ならびにその製造中間体に関する。

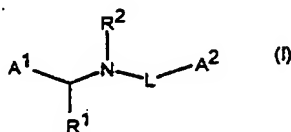
【0002】

(発明の開示)

第1の態様において本発明は、下記式Iの化合物および該化合物の塩の植物病原体殺菌剤としての使用を提供するものである。

【0003】

【化7】



式中、

A¹ は置換 2-ピリジルであり；

A² は置換されていても良いフェニルであり；

L は - (C=O) -、- SO₂ - または - (C=S) - であり；

R¹ は水素、置換されていても良いアルキルまたはアシルであり；

R² は水素または置換されていても良いアルキルである。

【0004】

2-ピリジル基 (A¹) は、4 個以下の置換基、好ましくは 2 個以下の置換基を有することができ、それらの置換基は互いに同一でも異なっても良い。好ましくは置換基は、2-ピリジル基の 3 位および／または 5 位にある。

【0005】

2-ピリジル基 (A¹) 上の好ましい置換基は、ハロゲン、水酸基、シアノ、ニトロ、SF₅、トリアルキルシリル、置換されていても良いアミノ、アシル、または基 E、OE もしくは SE (ここで、E はそれぞれ置換されていても良いア

ルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、フェニルまたは複素環)であるか、または $-C(E)=N-Q$ 基(ここで、QはE、O、E、SEもしくは置換されていても良いアミノ)であり、あるいは2個の隣接する置換基がそれらが結合している原子と共に、3個以下のヘテロ原子を有することができる置換されていても良い環を形成している。特に好ましい置換基は、アルコキシ、アルキル、シアノ、ハロゲン、ニトロ、アルコキシカルボニル、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニルおよびトリフルオロメチルであり、特に塩素およびトリフルオロメチルである。

【0006】

フェニル基 A^2 は、5個以下の置換基、好ましくは3個以下の置換基、特に2個以下の置換基を有することができ、それらの置換基は互いに同一でも異なっても良い。好ましい置換基は、上記の A^1 について定義したものと同様である。特に好ましい置換基は、アルコキシ、アルキル、ハロゲン、ニトロまたはトリフルオロメチルである。

【0007】

好ましくは連結基Lは、 $-(C=O)-$ である。

【0008】

R^1 は好ましくは水素である。水素でない場合、 R^1 は好ましくは、フェニルによって置換されていても良いアルキル、あるいはアルコキシカルボニルである。

【0009】

式Iの化合物の多くは新規である。従って第2の実施態様によれば、本発明は、 A^1 が3位および/または5位に置換基を有し、他の位置には置換基を持たない2-ピリジル基であり、 R^1 および R^2 が水素であり、 A^2 およびLが上記で定義した通りである式Iの化合物を提供する。

【0010】

本発明はさらに、以下で具体的に例示される化合物をも含むものである。

【0011】

(発明を実施するための最良の形態)

前記分子中に存在するアルキル基は、好ましくは炭素数が1～10のものであり、特に炭素数が1～7であり、詳細には炭素数が1～5個である。

【0012】

前記分子中に存在するアルケニル基またはアルキニル基は、好ましくは炭素数が2～7のものであり、例えばアリル、ビニルまたはプロパルギルである。

【0013】

前記分子中に存在するシクロアルキル基、シクロアルケニル基またはシクロアルキニル基は、好ましくは炭素数が3～7のものであり、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘキセニルである。

【0014】

アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル部分に置換基が存在する場合、その置換基としては例えば、ハロゲン、シアノ、置換されていても良いアルコキシ、置換されていても良いアルキルチオ、メルカプト、水酸基、ニトロ、置換されていても良いアミノ、アシル、アシルオキシ、アシルチオ、置換されていても良いフェニル、置換されていても良い複素環、置換されていても良いフェニルチオ、置換されていても良いフェノキシ、置換されていても良い複素環オキシまたは置換されていても良い複素環チオなどがあり得る。

【0015】

アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基上の好ましい置換基は、それぞれ炭素数1～5個のアルコキシ、ハロアルコキシまたはアルキルチオ；ハロゲン；あるいは置換されていても良いフェニルである。特に好ましい基はトリフルオロメチルである。

【0016】

シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基はさらに、置換されていても良いアルキル、アルキニルまたはアルケニルによって置換されていても良く、その逆であっても良い。

【0017】

フェニル基または複素環基上に置換基が存在する場合、その置換基は好ましく

は、 A^2 上の置換基について前記で定義した通りである。

【0018】

複素環という用語には、芳香族および非芳香族の両方の複素環基が含まれる。複素環基は通常、窒素、酸素および硫黄から選択される4個以下のヘテロ原子を含む5員、6員または7員の環である。複素環基の例としては、フリル、チエンル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、イミダゾリル、ジオキサニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリル、ピラゾリニル、ピラゾリジニル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、オキサジアゾリル、トリアゾリル、チアジアゾリル、ピラニル、ピリジル、ピペリジニル、ジオキサニル、モルホリノ、ジチアニル、チオモルホリノ、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピペラジニル、トリアジニル、チアゾリニル、ベンゾイミダゾリル、テトラゾリル、ベンゾオキサゾリル、イミダゾピリジニル、1, 3-ベンゾオキサジニル、1, 3-ベンゾチアジニル、オキサゾロピリジニル、ベンゾフラニル、キノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、スルホラニル、ジヒドロキナゾリニル、ベンゾチアゾリル、フタルイミド、ベンゾフラニル、アゼピニル、オキシアゼピニル、チオアゼピニル、ジアゼピニルおよびベンゾジアゼピニルなどがある。

【0019】

アミノ基は、それぞれ同一でも異なっても良い1個もしくは2個のE基またはアシル基によって置換されていても良いか、あるいは2個の置換基がそれらが結合している窒素とともに環を形成することができ、その環は好ましくは5～7員環であって、置換されていても良く、他のヘテロ原子を有していても良く、例えばモルホリン、チオモルホリンまたはピペリジンである。その環はAの場合同様に置換されていても良い。

【0020】

アシルという用語は、硫黄およびリンを含む酸ならびにカルボン酸の残基を含むものである。そこでアシル基の例としては、 $-COR^{5a}$ 、 $-COOR^{5a}$ 、 $-CXNR^{5a}R^{6a}$ 、 $-CON(R^{5a})OR^{6a}$ 、 $-COONR^{5a}R^{6a}$ 、 $-CON(R^{5a})NR^{6a}R^{7a}$ 、 $-COSR^{5a}$ 、 $-CSSR^{5a}$ 、 $-S$

(O)_y R^{5 a}、-S(O)₂OR^{5 a}、-S(O)_yNR^{5 a}R^{6 a}、-P(=X)(OR^{5 a})(OR^{6 a})、-CO-COOR^{5 a}があり；それらにおいてR^{5 a}、R^{6 a}およびR^{7 a}は同一でも異なっても良く、水素、置換されていても良いアルキル、置換されていても良いアルケニル、置換されていても良いアルキニル、置換されていても良いシクロアルキル、置換されていても良いシクロアルケニル、置換されていても良いシクロアルキニル、置換されていても良いフェニルまたは置換されていても良い複素環であるか、あるいはR^{5 a}とR^{6 a}またはR^{6 a}とR^{7 a}が、それらが結合している原子とともに環を形成していても良く；yは1または2であり；XはOまたはSである。

【0021】

置換されている場合、フェニル基およびアルキル基上の置換基は上記で定義した通りである。

【0022】

本発明の好ましい化合物において、

A¹ は、3位および／または5位で塩素および／またはトリフルオロメチルによって置換されているモノ置換またはジ置換2-ピリジル基であり、例えば2-(5-クロロ-3-トリフルオロメチル)ピリジルであり；

Xは-(C=O)-であり；

R¹ は水素、またはメチルなどのアルキルであり、特には水素であり；

R² は水素、メチルなどのアルキル、ベンジルまたはエトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニルであり、特には水素である。

【0023】

A² フェニル上の特に好ましい置換基はハロゲンである。

【0024】

本発明の化合物は、殺菌剤として、特には植物の菌類病に対して、例えば、うどん粉病およびべと病、特に穀物うどん粉病 (*Erysiphe graminis*) およびぶどうべと病 (*Plasmopara viticola*)、イネいもち病 (*Pyricularia oryzae*)、穀物眼状斑点 (eyespot) (*Pseudocercospora herpotrichoides*)、イネ紋枯病 (*Pellicularia sasakii*)、灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、立枯病 (*Rhizoc*

tonia solani)、小麦の褐色さび病(brown rust) (Puccinia recondita)、トマトまたはジャガイモの葉枯れ病(Phytophthora infestans)、リンゴ黒星病(Venturia inaequalis)、グルームブロッチ(Leptosphaeria nodorum)などに対して活性を有する。前記化合物が活性であると考えられる他の真菌には、他のうどんこ病菌、他のさび病菌、ならびに不完全菌類、子囊菌類、藻菌類および担子菌類起源の一般的病原菌などがあり得る。

【0025】

そこで本発明は、真菌によって感染したまたは感染しやすい部位で殺菌を行う方法であって、前記部位に式Iの化合物を施用する段階を有する方法を提供するものでもある。

【0026】

本発明はさらに、農業的に許容される希釈剤または担体と混合して式Iの化合物を含む農業用組成物をも提供する。

【0027】

当然のことながら本発明の組成物は、複数の本発明の化合物を含むことができる。

【0028】

さらに前記組成物は、例えば植物成長調節、除草、殺菌、殺虫または殺ダニ性を有することが知られている化合物のような1以上の別の有効成分を含むことができる。別法として、本発明の化合物を、他の有効成分と順次使用することができる。

【0029】

本発明の組成物中の希釈剤または担体は固体または液体であることができ、分散剤、乳化剤または湿展剤などの界面活性剤と併用しても良い。好適な界面活性剤には、アニオン系化合物、例えばカルボキシレート、例えば長鎖脂肪酸の金属カルボキシレート；N-アシルサルコシネート；リン酸と脂肪アルコールエトキシレートのモノもしくはジエステルまたはそのようなエステルの塩；脂肪アルコールスルフェート、例えばナトリウムドデシルスルフェート、ナトリウムオクタデシルスルフェートまたはナトリウムセチルスルフェート；エトキシ化脂肪ア

ルコールスルフェート；エトキシ化アルキルフェノールスルフェート；リグニンスルホネート；石油スルホネート；アルキルアリールスルホネート、例えばアルキルベンゼンスルホネートまたは低級アルキルナフタレンスルホネート、例えばブチルナフタレンスルホネート；スルホン化ナフタレンホルムアルデヒド縮合物の塩；スルホン化フェノールホルムアルデヒド縮合物の塩；あるいはより複雑なスルホネート、例えば、アミドスルホネート、例えば、オレイン酸とN-メチルタウリンのスルホン化縮合生成物、またはジアルキルスルホスクシネート、例えばジオクチルスクシネートのナトリウムスルホネートなどがある。ノニオン系薬剤には、脂肪酸エステル、脂肪アルコール、脂肪酸アミドまたは脂肪アルキルもしくはアルケニル置換フェノールとエチレンオキサイドとの縮合生成物、多価アルコールエーテルの脂肪エステル、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、そのようなエステルとエチレンオキサイドとの縮合生成物、例えば、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体、アセチレングリコール類、例えば2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、あるいはエトキシ化アセチレングリコール類などがある。

【0030】

カチオン系界面活性剤の例としては、例えば、アセテート、ナフテネートまたはオレエートとしての脂肪族モノ、ジまたはポリアミン；含酸素アミン、例えばアミンオキサイドまたはポリオキシエチレンアルキルアミン；カルボン酸とジもしくはポリアミンとの縮合によって製造されるアミド連結アミン；あるいは4級アンモニウム塩などがある。

【0031】

本発明の組成物は、液剤、分散剤、水系乳濁液、粉剤、種子粉衣、燻蒸剤、煙剤、分散性粉体、乳剤または粒剤など、農薬製剤の分野で公知の任意の剤型とすることができる。さらにその組成物は、直接施用に好適な形態で、あるいは施用の前に好適な量の水その他の希釈剤による希釈が必要な濃縮物または一次組成物とすることができる。

【0032】

乳剤は、水不混和性溶媒に溶解した本発明の化合物を含み、それを乳化剤存在下に水系乳濁液に製剤する。

【0033】

粉剤は、例えばカオリンなどの固体粉末状希釈剤と十分に混和・粉碎した本発明の化合物を含む。

【0034】

粒状固体は、粉剤で用いることができるものと同様の希釈剤とともに本発明の化合物を含むが、その混合物は公知の方法によって造粒する。別形態として、その固体は、例えばフラー土、アタパルジャイトまたは石灰石砂などの前顆粒希釈剤に吸収または吸着させた有効成分を含有する。

【0035】

水和剤、粒剤または顆粒は通常、好適な界面活性剤およびチャイナクレーなどの不活性粉末希釈剤との混合で有効成分を含む。

【0036】

別の好適な濃縮物は、前記化合物を、水その他の液体、湿展剤および懸濁剤とともに粉碎することで製剤されるフロアブル懸濁濃縮剤である。

【0037】

植物に施用される本発明の組成物中の有効成分の濃度は好ましくは、0.0001～1.0重量%、好ましくは0.0001～0.01重量%の範囲内である。一次組成物では、有効成分の量は広い範囲の変動させることができ、例えば組成物の5～95重量%とすることができる。

【0038】

本発明の方法において、前記化合物は種子、植物または他の生育地に施用する。そこで前記化合物は、条播き前、条播き時または条播き後に直接施用して、土壤中に活性化化合物を存在させることで、種子を攻撃し得る真菌の成長を抑制することができる。土壌を直接処理する場合、活性化化合物は、噴霧、固体製剤の粒剤の全面散布または種子と同じ条に挿入することによる条播きと同時の有効成分施用などによって、土壌とそれを十分に混和させることができるような形で施用することができる。好適な施用量は、5～1000g/ヘクタール、より好ましく

は10～500g／ヘクタールの範囲内である。

【0039】

別法として、真菌が植物に現れ始める時または真菌出現前に、保護手段として、噴霧または散粉などによって、活性化合物を植物に直接施用することができる。いずれの場合も、好ましい施用形態は茎葉噴霧である。植物成長の初期の段階で植物は最も重大な被害を受け得ることから、その初期に真菌を十分に抑制することが重要である。噴霧剤または粉剤には簡便には、必要と考えられる場合、発芽前または発芽後除草剤を含有させることができる。例えば好適な液体組成物または固体組成物に根を浸すことで、植え付けの前後に植物の根を処理することが実用的である場合がある。活性化合物を植物に直接施用する場合、好適な施用量は、0.025～5kg／ヘクタール、好ましくは0.05～1kg／ヘクタールである。

【0040】

さらに本発明の化合物は、遺伝子操作を行って、真菌、虫および／または除草剤耐性などの形質を示すようになった植物またはその一部に施用することができる。

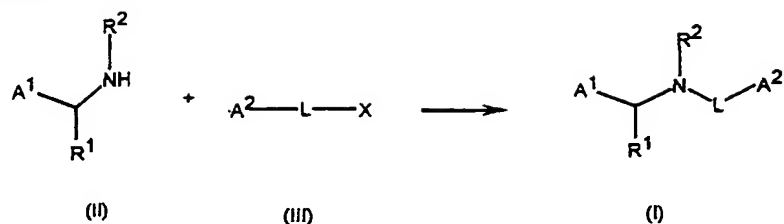
【0041】

式Iの化合物は、式IIの化合物またはその塩酸塩と式IIIの化合物を、図式1に従って反応させることによって得ることができる。図式中、Xはハロゲンなどの脱離基である。Lが $-(C=O)-$ または $-SO_2-$ である場合、好ましい反応条件には、トリエチルアミン存在下での相当するベンゾイルクロライドまたはスルホニルクロライドとIIとの混和が含まれる。

【0042】

【化8】

反応図式 1



R^2 が置換されていても良い式 I の化合物は、 R^2 が水素である式 I の化合物を公知の方法でアルキル化することで製造することができる。

【0043】

式 I I I の化合物は公知であるか、あるいは公知の方法で得ることができる。

【0044】

下記の間中式 I I a のある種の化合物、すなわち R^1 および R^2 が水素である一般式 I I の化合物は公知である。しかしながら、当業界では、式 I I a の化合物について高収率の製造方法がない。そこで本発明者らは、そのような方法を開発した。

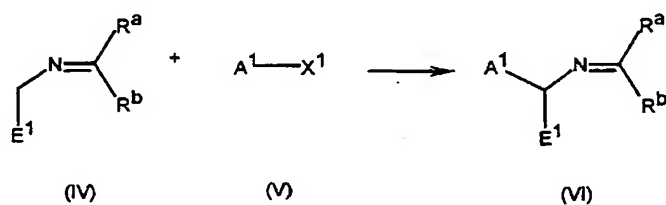
【0045】

従って、第 3 の態様によれば、本発明は式 I I a の化合物の製造方法を提供し、当該製造方法は、

a) 塩基性条件下に、式 I V の化合物を式 V の化合物と反応させて、式 V I の中間体を得る段階；

【0046】

【化 9】



【0047】

b) 式VIの中間体を式VIIの中間体に変換する段階；

【0048】

【化10】

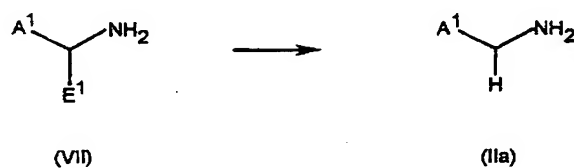


【0049】

c) 式VIIの中間体を式IIaの化合物に変換する段階を含む；

【0050】

【化11】



[式中、

R^a および R^b は同一でも異なっても良く、それぞれが置換されていても良いアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、複素環またはフェニル（好ましくは、置換されていても良いフェニル）、あるいは水素であり；

E¹ は、電子吸引基および段階c) に従って当業界の化学者に公知の方法を用いて水素によって置き換えることができる基の両方であり（好ましくはカルボキシ基またはカルボキシエステル基）；

X¹ は脱離基（好ましくはハロゲン）であり；

A¹ および R¹ は、本発明の第1の態様について前記で定義した通りである]

【0051】

段階 a) における好ましい塩基性条件には、アルカリ金属の水素化物、アルコキシドまたは炭酸塩との反応がある。

【0052】

段階 b) における好ましい反応条件には、希酸、特に希塩酸による処理がある。

【0053】

E¹ がカルボキシ基またはカルボキシエステル基である場合、脱炭酸 [段階 c)] における好適な反応条件は、当業界の化学者には公知である。好ましい脱炭酸条件には、V I I の希塩酸水溶液との加熱がある。

【0054】

式 I V の化合物は公知であるか、あるいは公知の方法で製造することができる。中間体 V I および V I I は単離することができる。別法としてそれらは、in situ で生成し、単離や精製を行わずに次の反応段階を行うことができる。中間体 V I は in situ で生成することが好ましく、中間体 V I I は単離することが好ましい。

【0055】

本明細書を通じて、文脈上別の解釈が必要でない限り、「含む」あるいは「含有する」もしくは「有してなる」などの変化した形の用語は、指定の事項または事項群を含むが、方法段階などの他の事項または事項群を除外しないことを示唆するものと理解される。

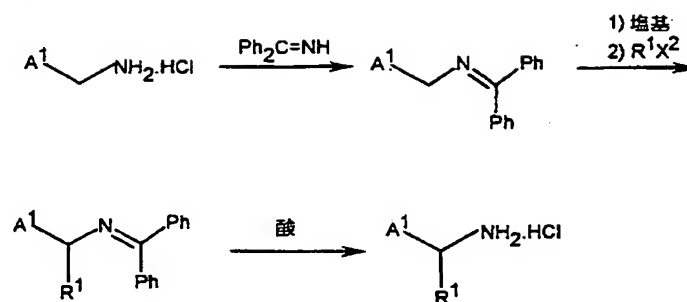
【0056】

式 I I b の化合物、すなわち R¹ が置換されていても良いアルキルであって R² が水素である一般式 I I の化合物の塩酸塩は、反応図式 2 に従って製造することができる。X² は臭素などの脱離基であり、塩基は好ましくは、カリウム tert -ブトキシドである。I I b の塩酸塩への変換における好ましい反応条件は、希塩酸による処理である。

【0057】

【化12】

反応図式2

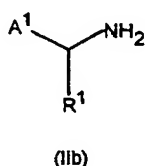


【0058】

式 I I b の化合物およびその塩酸塩の多くが新規である。従って、第4の態様によれば本発明は、式 I I b の化合物およびその塩を提供するものである。

【0059】

【化13】



式中、 A^1 は上記で定義した通りであり、 R^1 は置換されていても良いアルキルである。

【0060】

2-ピリジル基 (A^1) は、互いに同一でも異なっても良い4個以下の置換基、好ましくは2個以下の置換基を有することができる。好ましくはそれらの置換基は、2-ピリジル基の3位および／または5位にある。

【0061】

置換されている場合、式 I I b における2-ピリジル基 (A^1) 上の好ましい置換基は、ハロゲン、水酸基、シアノ、ニトロ、 SF_5 、トリアルキルシリル、置換されていても良いアミノ、アシル、または基E、OEもしくはSE (ここで、Eはそれぞれ置換されていても良いアルキル、アルケニル、アルキニル、シク

ロアルキル、シクロアルケニル、フェニルまたは複素環)であるか、または-C(E)=N-Q基(ここで、QはE、OE、SEもしくは置換されていても良いアミノ)であり、あるいは2個の隣接する置換基がそれらが結合している原子と共に、3個以下のヘテロ原子を有することができる置換されていても良い環を形成している。特に好ましい置換基は、アルコキシ、アルキル、ハロゲン、ニトロおよびトリフルオロメチルであり、特に塩素およびトリフルオロメチルである。

【0062】

好ましくはA¹は、塩素および/またはトリフルオロメチルによって置換されたモノ置換またはジ置換2-ピリジル基である。

【0063】

以下、実施例によって本発明を説明する。単離された新規化合物の構造は、NMRおよび/または他の適切な分析によって確認した。

【0064】

実施例1

N-[(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)メチル]- α , α -トリフルオロ- α -トルアミド(化合物1)

(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)メチルアミン(0.35g)の脱水エーテル(2mL)溶液を、2-トリフルオロメチルベンゾイルクロライド(0.39g)およびトリエチルアミン(0.27mL)の脱水エーテル(5mL)溶液に加え、混合物を終夜攪拌した。水(20mL)および酢酸エチル(10mL)を加え、有機相を分液し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、脱水し、減圧下に蒸発させた。残留物をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製して、標題生成物を得た。融点127~130℃。

【0065】

実施例2

N-[(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)メチル]-N-メチル-2,6-ジクロロベンズアミド(化合物6.3)

化合物21(下記の表参照)の脱水テトラヒドロフラン溶液に、室温で窒素下

で攪拌しながら、水素化ナトリウム（60%鉱油中分散品0.077g）を加えた。混合物を昇温させて30℃とし、10分後、室温で30分間攪拌した。ヨウ化メチル（0.12mL）を加え、混合物を室温で終夜攪拌した。メタノールのテトラヒドロフラン溶液と次に水を滴下することで混合物を反応停止した。減圧下にテトラヒドロフランを蒸発させ、残留物を水とエーテルとの間で分配した。水層をエーテルで2回抽出し、合わせた抽出液を水および次にブラインで洗浄し、脱水した。抽出液を減圧下に蒸発させて、標題生成物を得た。融点83～84℃。

【0066】

実施例3

N-[(3,5-ジクロロ-2-ピリジル)メチル]-2,6-ジクロロベンズアミド(化合物59)

段階b)からの生成物(下記参照)(0.30g)およびトリチルアミン(0.4mL)のテトラヒドロフラン(5mL)溶液を攪拌しながら、それに2,6-ジクロロベンゾイルクロライド(0.2mL)を室温で滴下し、攪拌を12時間続けた。反応混合物を濃縮し、水(10mL)を加え、混合物を15分間攪拌した。混合物を濾過し、得られた固体を水および次に石油エーテル(沸点40～60℃)で洗浄した。固体をジイソプロピルエーテルから再結晶して、標題生成物を得た。融点161～165℃。

【0067】

原料の製造

a) エチル2-(3,5-ジクロロ-2-ピリジル)グリシネート

水素化ナトリウム(0.445g)の脱水ジメチルホルムアミド(4mL)溶液を0℃で攪拌しながら、それにエチルN-(ジフェニルメチレン)グリシネート(1.485g)の脱水ジメチルホルムアミド(3mL)溶液を加え、攪拌を20分間続けた。次に、2,3,5-トリクロロピリジン(1.58g)の脱水ジメチルホルムアミド(4mL)溶液を5℃で10分間かけて滴下し、反応混合物を室温で2時間攪拌した。2M塩酸(25mL)を加え、攪拌を2時間続けた。溶液をジエチルエーテルで洗浄し、分液を行った。水相を飽和重炭酸ナトリウ

ム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した。合わせた酢酸エチル層をブラインで洗浄し（2回）、脱水し（ MgSO_4 ）、濾過し、溶媒を除去して残留物を得て、それを酢酸エチル／石油エーテル（40～60℃）を溶離液とするシリカゲルクロマトグラフィーによって精製して、標題生成物を得た。

【0068】

b) (3, 5-ジクロロ-2-ピリジル) メチルアミン塩酸塩

段階a)からの生成物（0.24g）および3M塩酸（20mL）の混合物を、4時間加熱還流した。冷却し、混合物をジエチルエーテルで洗浄し、分液した。トルエンとの共沸留去（3回）によって、水相から水を除去して、標題生成物を得た。

【0069】

実施例4

N- [1- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) -2-フェニルエチル] -2, 6-ジクロロベンズアミド (化合物83)

段階c)からの生成物（下記参照）（0.31g）の塩化メチレン（10mL）溶液に、トリエチルアミン（0.28mL）と次に2, 6-ジクロロベンゾイルクロライド（0.15mL）を加えた。混合物を室温で1.5時間攪拌してから、蒸発乾固させた。ジエチルエーテル（20mL）を加え、溶液を2M塩酸（10mL）、次に水（10mL）、次に重炭酸ナトリウム溶液（10mL）、次に水（10mL）で洗浄した。有機層を分液し、脱水し（ MgSO_4 ）、溶媒を除去した。残留物をシリカゲルクロマトグラフィー〔石油エーテル（沸点40～60℃）：ジエチルエーテル（1：1）〕によって精製して、標題生成物を固体として得た。融点164～168℃。

【0070】

原料の製造

a) N- [(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) メチル] ベンゾフェノンイミン

ベンゾフェノンイミン（1.67mL）の脱水塩化メチレン（25mL）溶液を10℃とし、それに（3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル）

メチルアミン塩酸塩 (2.47 g) を加えた。溶液を室温で3時間攪拌し、濾過した。濾液を蒸発乾固させ、シリカゲルクロマトグラフィー [石油エーテル/ジエチルエーテル (4:1)] によって精製して、標題生成物を得た。

【0071】

b) N-[1-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)-2-フェニルエチル] ベンゾフェノンイミン

カリウム *tert*-ブトキシド (0.33 g) のテトラヒドロフラン (5 mL) 溶液を -60℃ とし、それに段階 a) からの生成物のテトラヒドロフラン (10 mL) 溶液を加えた。-60℃ で10分間攪拌した後、臭化ベンジル (0.36 mL) の脱水テトラヒドロフラン (20 mL) 溶液を -50℃ で滴下した。溶液をゆっくり昇温させて室温とし、攪拌を終夜続けた。混合物を蒸発乾固させ、ジエチルエーテル (35 mL) と酢酸 (2 mL) を加えた。混合物を水で洗浄し (10 mL で3回)、分液を行った。有機相を脱水し (MgSO₄)、溶媒を除去して、標題生成物を得た。

【0072】

c) 1-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)-2-フェニルエチルアミン塩酸塩

段階 b) からの生成物 (1.29 g) のジエチルエーテル (5 mL) 溶液に、1 M 塩酸 (10 mL) を室温に加え、溶液を室温で2時間攪拌した。混合物を濾過して固体を得て、それを水 (15 mL) と次にエーテル (15 mL) で洗浄した。減圧乾燥して、標題生成物を得た。トルエンとの共沸蒸留によって (3回) 水層から水を除去して、標題生成物をさらに得た。

【0073】

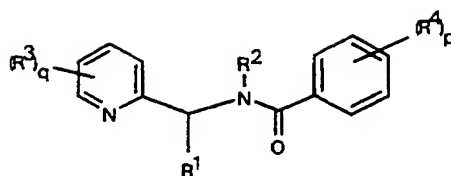
以上の実施例のいずれかと同様に、下記の一般式 I a の化合物を得た。表には、上記実施例に記載の化合物も含まれている。

【0074】

第1表

【0075】

【表1】



(22)

表 1

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
1	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-CF ₃	127-30
2	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-スクシンイミド	173-4
3	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-Br	88
4	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3,5-Cl ₂	138-9
5	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3,4-Cl ₂	147-50
6	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,5-Cl ₂	123
7	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-Cl ₂	128
8	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-Cl ₂	146-7
9	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-(OMe) ₂	166
10	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-OPr ⁱ	98-100
11	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OCOMe	100-4
12	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Bu ^t	139-41
13	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂	137-40
14	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-F ₂	152-4
15	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-F ₂	135
16	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Cl	108-10
17	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-Me ₂	158

【0076】

【表2】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
18	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F	116-7
19	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Me	135-6
20	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br	油状物
21	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	130-3
22	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OMe	140-4
23	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl	77-80
24	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	-	98-100
25	H	H	5-CF ₃	2,6-Cl ₂	152-3
26	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Me ₂	123
27	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-F ₂	88-91
28	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4,6-Me ₃	146-9
29	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-(CH) ₄	138-140
30	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl-4-F	111-3
31	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl-6-F	152-3
32	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4,6-F ₃	126-8
33	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3,6-F ₃	129
34	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-(OMe) ₂	151
35	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OCF ₃	89-90
36	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-CF ₃	133-4
37	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 4-NO ₂	147-9
38	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Ph	146-8
39	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F, 6-CF ₃	118-120

【0077】

【表3】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
40	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F, 3-CF ₃	102-5
41	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-F, 6-CF ₃	134-6
42	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-F, 2-CF ₃	100-3°
43	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	F ₅	99-101
44	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-I	118-9
45	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br, 5-OMe	122-5
46	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-(CF ₃) ₂	半固体
47	H	Me	5-CF ₃	2,6-Cl ₂	89-94
48	H	Et	5-CF ₃	2,6-Cl ₂	82-3
49	H	H	5-CF ₃	2-Cl	91-3
50	H	H	5-CF ₃	2-F	64-6
51	H	H	5-CF ₃	2-OMe	86-9
52	H	H	5-CF ₃	2-CF ₃	128-130
53	H	H	5-CF ₃	2-NO ₂	124-6
54	H	H	5-CF ₃	2,6-F ₂	122-4
55	H	H	5-CF ₃	2,3-Me ₂	103-6
56	H	H	5-CF ₃	4-Cl	107-10
57	H	H	5-CF ₃	2-Br	116-9
58	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4,6-Cl ₃	152-3
59	H	H	3,5-Cl ₂	2,6-Cl ₂	161-5
60	H	H	5-Cl	2,6-Cl ₂	129-32
61	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-NMe ₂	143-4

【0078】

【表4】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
62	H	H	5-Cl	2-NO ₂	129-32
63	H	Me	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	83-4
64	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 4-Me	138-9
65	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OPh	97-9
66	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-Br	144-6
67	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 3-Cl	118-9
68	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 5-Cl	143-4
69	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F, 6-I	133-5
70	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-SMe	116-7
71	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3,5,6-F ₄	112-4
72	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Ph	117-8
73	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F, 3-Me	120-1
74	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Me, 4-Br	107-8
75	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 5-Br	119-20
76	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OMe, 5-Cl	181-2
77	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 5-NO ₂	143-4
78	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 5-SMe	94-5
79	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OEt	167-8
80	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OCH ₂ Ph	134-5
81	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OMe, 4-SMe	162-3
82	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Me, 5-NO ₂	129-30
83	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	164-8

【0079】

【表5】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
84	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂	147-9
85	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	115-8
86	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂	油状物
87	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-F	112-6
88	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-Me, 5-NO ₂	油状物
89	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Me, 5-NO ₂	152
90	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,5-(OMe) ₂	165
91	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-(OMe) ₂	117
92	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OMe, 4-Cl	200
93	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4,5-(OMe) ₃	184
94	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-(CF ₃) ₂	101
95	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 4-Cl	116
96	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3,4-(OMe) ₃	125
97	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,5-(CF ₃) ₂	112
98	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 3-OMe	149
99	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-(NO ₂) ₂	152
100	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,5-Br ₂	136
101	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 5-OMe	油状物
102	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br, 3-NO ₂	148
103	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 4-CF ₃	138
104	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br, 5-NO ₂	151
105	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-OPr	122

【0080】

【表6】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
106	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-(1-ピロリル)	油状物
107	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br, 5-Cl	138
108	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-[(2-CN-フェニル) チオ]	油状物
109	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-CN	134
110	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-NO ₂ , 4,5-(OMe) ₂	143-4
111	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Me	137-8
112	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-OMe	148-9
113	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-CF ₃	120-1
114	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-NO ₂	115-6
115	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-NO ₂	114-5
116	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-F	78-9
117	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-NO ₂ , 4-Cl	127-8
118	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3,4-Me ₂	128-9
119	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-Cl, 4-OMe	122-3
120	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-CN	108-10
121	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-CN	122-3
122	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-CN, 4-OMe	116-7
123	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-ベンジルオキシ	油状物
124	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-フェノキシ	71-2
125	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-F	123-4
126	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl	99

【0081】

【表7】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
127	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-Me ₂	124
128	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br	113
129	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-Br	105
130	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-CF ₃	100
131	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4,6-F ₃	121
132	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-I	129
133	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F	半固体
134	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl	136
135	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-F ₂	111
136	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-F ₂	102
137	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-CF ₃ , 5-F	100
138	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-CF ₃ , 2-F	oil
139	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Me	89
140	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-NO ₂	133
141	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl	161
142	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3-Me ₂	173
143	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Br	157
144	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-Br	169
145	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-CF ₃	166
146	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4,6-F ₃	154
147	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-I	174
148	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F	127

【0082】

【表8】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
149	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Cl	197
150	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-F ₂	153
151	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-F ₂	129
152	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-F, 3-CF ₃	147
153	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	3-F, 6-CF ₃	182
154	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Me	176
155	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-NO ₂	197
156	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	-	199
157	ベンジル	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-F	189
158	H	H	3-CF ₃	2-NO ₂	129-36
159	H	H	3-CF ₃	2-Br	95-8
160	H	H	3-CF ₃	2-Cl	108-10
161	H	H	3-CF ₃	2-CF ₃	110-15
162	H	H	3-CF ₃	2-I	126-36
163	H	H	3-CF ₃	2-Cl, 6-F	161-2
164	H	H	3-CF ₃	2,6-F ₂	142-6
165	H	H	3-CF ₃	2,6-(OMe) ₂	128-9
166	H	H	3-CF ₃	2-CF ₃ , 5-F	128-9
167	H	H	3-CF ₃	2,4,6-Cl ₃	181-4
168	H	H	3-CF ₃	2,3,6-F ₃	127-9
169	H	H	3-CF ₃	2-Br, 6-Cl	169-70
170	H	H	3-CF ₃	2,6-Cl ₂	169-71

【0083】

【表9】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
171	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Me, 6-NO ₂	164-5
172	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-(OMe), 3-Cl	177-8
173	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-(OMe) ₂ , 3-NO ₂	184-5
174	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,3,5-Cl ₃ , 6-OH	300-10
175	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂ , 3-OH	96-8
176	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-OH	116-8
177	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	-	110
178	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-MeO	146
179	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	3,5-Cl ₂	157
180	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-Cl ₂	油状物
181	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-MeS	139-142
182	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-CH ₂ Cl	92-3
183	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-(2-Br-Ph)CH ₂ S	油状物
184	Et	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	113-6
185	Et	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-F	116-8
186	Et	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Cl	90-2
187	Et	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-F	78-80
188	Pr	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	121-3
189	Pr	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-F	110-2
190	Pr	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Cl	88-90
191	Pr	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-F	113-5
192	Pr	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-Cl ₂	油状物

【0084】

【表10】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
193	Pr ⁱ	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-Cl ₂	148-52
194	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-BuO	100-3
195	H	H	5-シアノ	2,6-Cl ₂	176-8
196	H	H	5-シアノ	2-Cl,6-F	171-3
197	H	H	5-シアノ	2-Br,6-Cl	159-61
198	H	H	5-シアノ	2-NO ₂	151-3
199	H	H	5-シアノ	4-Cl	116-8
200	H	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-フタルイミド	173-4
201	Me	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-BuO	94-5
202	H	H	5-OCOMe	2,6-Cl ₂	153-4
203	H	H	5-OCOMe	2-Cl,6-F	137-8
204	H	H	5-OCOMe	2-Br,6-Cl	158-9
205	H	H	5-OCOMe	2-I	144-5
206	H	H	5-OCOEt	2,6-Cl ₂	98-100
207	H	H	5-OCOEt	2-Br,6-Cl	96-8
208	H	H	5-OCOEt	2-Cl,6-F	97-9
209	H	H	5-OCOEt	4-Cl	112-4
210	H	H	5-OCOEt	2-Cl	84-7
211	H	H	5-OCOEt	2-NO ₂	85-9
212	H	H	5-OSO ₂ Me	2,6-Cl ₂	132-3
213	H	H	6-OH	2,6-Cl ₂	269-70
214	H	H	6-Me- 3-OSO ₂ Me	2,6-Cl ₂	185-6

【0085】

【表11】

化合物	R ¹	R ²	(R ³) _q	(R ⁴) _p	融点 (°C)
215	H	H	6-Cl	2,6-Cl ₂	139-41
216	H	H	4-Cl	2,6-Cl ₂	156-7
217	Pri	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	135-7
218	NC-CH ₂	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,6-Cl ₂	160-3
219	NC-CH ₂	H	3-Cl, 5-CF ₃	2-Cl, 6-F	155-6
221	NC-CH ₂	H	3-Cl, 5-CF ₃	4-Cl	118-9
222	NC-CH ₂	H	3-Cl, 5-CF ₃	3,5-Cl ₂	122-4
223	NC-CH ₂	H	3-Cl, 5-CF ₃	2,4-Cl ₂	110-2

【0086】

実施例 5

N-〔1-（3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル）-2，4-ジクロロベンゼンスルホンアミド（化合物501）

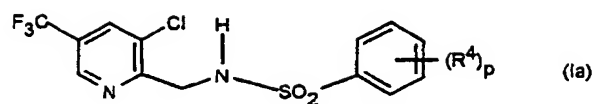
（3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル）メチルアミン塩酸塩（0.25g）のテトラヒドロフラン（6mL）懸濁液にトリエチルアミン（0.28mL）を加えた。15分後、白色懸濁液を濾過し、テトラヒドロフランで洗浄した。濾液と洗浄液を2，4-ジクロロベンゼンスルホンクロライド（0.25g）に加え、混合物を室温で終夜攪拌し、水を加え、30分間攪拌した。生成した白色固体を回収した。それは標題生成物であった。融点125～126℃（化合物501）。

【0087】

同様にして、一般式I aの以下の化合物を得た。表には、上記実施例に記載の化合物も含まれている。

【0088】

【表12】



化合物	(R ⁴) _p	融点 (°C)
501	2,4-Cl ₂	125-6
502	4-Me	113-4
503	2-Cl	114-5
504	2-Cl,4-F	99-101
505	2-F	126-8
506	2,3 -N=CH-CH=CH-	145-6
507	2-CN	154-7
508	2-Br	134-6
509	2,6-Cl ₂	160-1.
510	2,5-(OMe) ₂	119-23
511	2,6-F ₂	141-3
512	2-Cl-6-Me	170-2
513	2-NO ₂	116-8
514	6-Me-3-NO ₂	113-5
515	2,3 -CH=CH-CH=CH-	94-5
516	2,4-F ₂	93-5
517	2,5-Cl ₂	92-3
518	3,4-Cl ₂	117-8
519	5-Cl-2-MeO	94-5
520	2,4,6-Cl ₃	137-9

【0089】

【表13】

化合物	(R ⁴) _p	融点 (°C)
521	4-Cl-2,5-Me ₂	130-2
522	2,4-Cl ₂ -5-Me	155-7
523	4-Cl	132-3
524	2,3-Cl ₂	104-6
525	2-CF ₃	102-4
526	-	99-100
527	3-PhO	88-9
528	3,4-(OMe) ₂	126-7
529	3,5-Cl ₂	125-7
530	5-F-2-Me	88-9

【0090】

実施例 6

エチル 2- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) -N- (3, 4-ジメトキシベンゾイル) グリシネート (化合物 601)

エチル 2- (3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル) グリシネート (1 g ; 実施例 3 の原料と同様にして製造) のジメチルホルムアミド (10 mL) 溶液を攪拌しながら、それにトリエチルアミン (0. 28 mL) を加え、次に 3, 4-ジメトキシベンゾイルクロライド (0. 70 g) を加えた。混合物を 45 分間攪拌し、蒸発させた。残留物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を後処理して、標題生成物を得た。融点 40 ~ 43 °C (化合物 601)。

【0091】

上記実施例のいずれかと同様にして、一般式 I c の表 3 中の化合物を得た。表には、上記実施例に記載の化合物も含まれている。

【0092】

第 3 表

【0093】

【表 14】

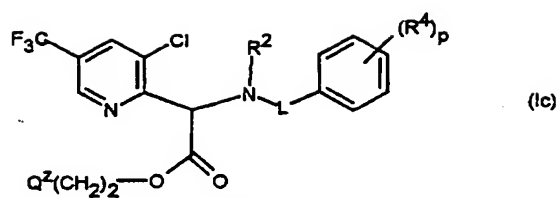


表 3

化合物	Q ²	R ²	L	(R ⁴) _p	融点 (°C)
601	H	H	-C(=O)-	3,4-Me ₂	40-3
602	H	ベンジル	-C(=O)-	4-MeO	116-9
603	H	H	-C(=O)-	2,4-Cl ₂	107-10
604	H	H	-SO ₂ -	3,4-Cl ₂	89-92
605	H	H	-C(=O)-	-	油状物
606	H	H	-C(=O)-	2-Me	油状物
607	H	H	-C(=O)-	4-MeO	91-4
608	H	H	-C(=O)-	3-NO ₂	油状物
609	H	H	-C(=O)-	4-tert-ブチル	油状物
610	H	H	-C(=O)-	2-CF ₃	油状物
611	H	H	-C(=O)-	2,6-Cl ₂	油状物
612	H	H	-SO ₂ -	3-CF ₃	74-6
613	H	H	-C(=O)-	2-F	油状物
614	H	H	-C(=O)-	2-Cl	油状物
615	H	H	-C(=O)-	3-Br	62-4
616	H	H	-SO ₂ -	2,5-Cl ₂	油状物
617	H	エチル	-C(=O)-	-	油状物
618	H	エチル	-C(=O)-	2-Cl	油状物
619	H	エチル	-C(=O)-	3-NO ₂	油状物

【0094】

【表15】

化合物	Q ²	R ²	L	(R ⁴) _p	融点 (°C)
620	H	エチル	-C(=O)-	4-MeO	油状物
621	H	H	-C(=O)-	2-Br	155-6
622	H	H	-C(=O)-	3,4-(OMe) ₂	40-3
623	H	ベンジル	-C(=O)-	4-MeO	116-9

【0095】

実施例7

N-[(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)メチル]-2-クロロベンゼンチオアミド (化合物701)

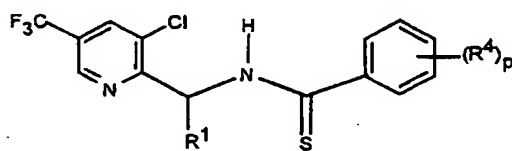
化合物23 (3.84 g) およびローソン試薬 (4.45 g) のトルエン (50 mL) 溶液を80℃で1時間加熱した。混合物をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製して、標題化合物を得た。融点102～103℃。

【0096】

同様にして、以下の化合物を得た。表には、前記実施例に記載の化合物も含まれている。

【0097】

【表16】



化合物	R ¹	(R ⁴) _p	融点 (°C)
701	H	2-Cl	102-5
702	H	4-Me	97-9
703	H	3-Me	72-5
704	H	2-MeO	172-5
705	H	3-MeO	86-8
706	H	4-MeO	107-9
707	H	3-Cl	92-5

【0098】

【表17】

化合物	R ¹	(R ⁴) _p	融点 (°C)
708	H	4-Cl	123-5
709	H	4-Me ₂ N	145-7
710	H	3-EtO	62-4
711	H	4-EtO	115-8
712	H	3-NO ₂	108-9
713	H	4-tert-ブチル	88-91
714	H	4-NO ₂	190-2
715	H	4-PrO	95-8
716	H	4-PriO	86-8
717	H	3-Cl,4-MeO	147-9
718	H	3-BuO	油状物
719	H	3-Cl,4-Me ₂ N	107-9
720	H	4-Br	122-4
721	H	3,4,5-(OMe) ₃	132-3
722	Me	3-Me	119-21
723	Me	3-MeO	107-8
724	Me	4-MeO	122-3
725	Me	2-Cl	114-5
726	Me	3-Cl	112-5
727	Me	4-Cl	127-9
728	Me	3-EtO	100-1
729	Me	4-EtO	101-4
730	Me	3-NO ₂	117-9
731	Me	4-tert-ブチル	112-4

【0099】

【表18】

化合物	R ¹	(R ⁴) _p	融点 (°C)
732	Me	4-NO ₂	246-8
733	Me	4-PrO	97-8
734	Me	4-PrO-	92-3
735	Me	3-Cl,4-MeO	103-5
736	Me	3-BuO	73-6
737	Me	3-Cl,4-Me ₂ N	85-8
738	Me	4-Br	140-2
739	Me	3,4,5-(OMe) ₃	118-120
740	H	2-Me	101-4
741	H	2,3-CH=CH-CH=CH-	154-6
742	H	4-BuO	76-80
743	H	4-PhCH ₂ O-	110-4
744	Me	4-Me	134-5
745	Me	2-MeO	109-12
746	Me	4-Me ₂ N	177-80
747	Me	2,3-CH=CH-CH=CH-	123-5
748	Me	4-BuO	100-3
749	Me	4-PhCH ₂ O-	132-4

【0100】

試験例

以下の1以上のものに対する活性について、化合物の評価を行う。

【0101】

Phytophthora infestans : 葉枯れ病

Plasmopara viticola : ぶどうべと病

Erysiphe graminis f.sp. *tritici* : 小麦うどん粉病

Pyricularia oryzae : イネいもち病

Leptosphaeria nodorum : グルームブロッチ

Botrytis cinerea : 灰色かび病

【0102】

湿展剤を含む、所望の濃度の化合物の水溶液を、適宜に噴霧または浸漬によって、試験植物の茎基部に施用した。所定時間後、適宜に化合物施用の前後で、植物または植物部分に適切な試験病原体を接種し、植物成長の維持および疾病進行に好適な管理環境条件下に維持した。適切な時間後、植物の感染部分の感染程度を肉眼によって推定した。化合物を1～3の評点に基づいて評価した。評点1はほとんどまたは全く抑制なしであり、2は中等度の抑制であり、3は良好ないし完全抑制である。500ppm（重量／容量）以下の濃度で、前記化合物は上記真菌に対して2以上の評点であった。

【0103】

Phytophthora infestans

1、3、6、8、13、14、17～21、22、23、25、27、29、31～34、37～46、59、62～64、66、68～71、85、87、95、98、101、107、110、122～124、128、130、132、171、173、180および701。

【0104】

Plasmopara viticola

1、3、13、14、15、17～21、22、23、25、27、29、31～34、37、39、41～46、59、63、64、66、69、71、84、86、87、102～110、124、128、130、132、150および171。

【0105】

Erysiphe graminis f.sp.tritici

16、25、28、146、147、148、151、155、156、165、150および151。

【0106】

Pyricularia oryzae

16、25、31、38、41、45、65、89、97、146、157、169、150、151、152、156、158および176。

【0107】

Leptosphaeria nodorum

15、16、18、22、33、34、92、63、128、130、143
、149および150。

【0108】

Botrytis cinerea

127、130、134および139。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成11年12月9日(1999.12.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

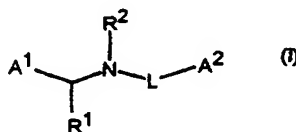
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式Iの化合物および該化合物の塩の植物病原体殺菌剤としての使用。

【化1】



[式中、

A¹ は置換2-ピリジルであり；

A² は置換されていても良いフェニルであり；

Lは－(C＝O)－、－SO₂－または－(C＝S)－であり；

R¹ は水素、置換されていても良いアルキルまたはアシルであり；

R² は水素または置換されていても良いアルキルである。]

【請求項2】 A¹ が3位および／または5位に置換基を有し、他の位置には置換基を持たない2-ピリジル基であり、R¹ およびR² が水素であり、A² およびLが請求項1で定義した通りである、請求項1に記載の式Iの化合物および該化合物の塩。

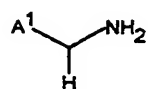
【請求項3】 農業的に許容される希釈剤または担体との混合で請求項2に記載の化合物を含む農薬組成物。

【請求項4】 植物病原性真菌によって感染したまたは感染しやすい部位で該真菌の殺菌を行う方法であって、前記部位に請求項1または2に記載の式Iの

化合物を施用する段階を有する方法。

【請求項5】 式ⅠⅠaの中間体化合物の製造方法であって、

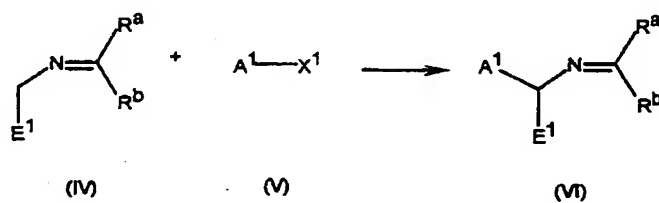
【化2】



(IIa)

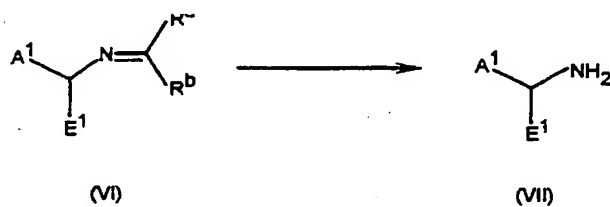
a) 塩基性条件下に、式ⅠⅤの化合物を式Ⅴの化合物と反応させて、式ⅤⅠの中間体を得る段階：

【化3】



b) 式ⅤⅠの中間体を式ⅤⅠⅠの中間体に変換する段階：

【化4】



および

c) 式ⅤⅠⅠの中間体を式ⅠⅠaの化合物に変換する段階：

【化5】



[式中、

R^a および R^b は同一でも異なっても良く、それぞれが置換されていても良いアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、複素環またはフェニルであり；

E^1 は、電子吸引基および段階 c) に従って当業界の化学者に公知の方法を用いて水素によって置き換えることができる基の両方であり；

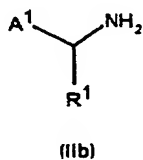
X^1 は脱離基であり；

A^1 および R^1 は請求項 1 で定義した通りである。]

を有する、前記方法。

【請求項 6】 中間体としての式 I I b の化合物および該化合物の塩。

【化 6】



[式中、 A^1 は請求項 2 において定義した通りであり、 R^1 は置換されていても良いアルキルである。]

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/GB 99/00304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D213/61 C07D213/26 C07D401/12 C07D213/85 C07D213/65
A01N43/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 262 393 A (SHELL AGRAR GMBH & CO KG) 6 April 1988 see claim 1; examples	1-5
A	DE 44 34 637 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 4 April 1996 see claims; table 1	1-5
A	DE 24 17 763 A (BAYER AG) 30 October 1975 see claim 1; example 22	1,2
X	EP 0 356 234 A (FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO) 28 February 1990 see preparation 10: 2-(1-aminoethyl)-4-methylpyridine	6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 1999

Date of mailing of the international search report

29/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/G8 99/00304

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0262393 A	06-04-1988	DE 3629441 A	03-03-1988
		DE 3702964 A	11-08-1988
		AT 84298 T	15-01-1993
		AU 610079 B	16-05-1991
		AU 7766787 A	03-03-1988
		CA 1311240 A	08-12-1992
		CN 1019485 B	16-12-1992
		DE 3783415 A	18-02-1993
		DK 451887 A	01-03-1988
		EG 18578 A	30-07-1993
		ES 2043625 T	01-01-1994
		GR 3006845 T	30-06-1993
		JP 2632863 B	23-07-1997
		JP 63132867 A	04-06-1988
		JP 9118659 A	06-05-1997
		PT 85616 A, B	01-09-1987
		KR 9611716 B	30-08-1996
DE 4434637 A	04-04-1996	AU 3607095 A	19-04-1996
		BR 9509083 A	21-10-1997
		WO 9610016 A	04-04-1996
		EP 0784615 A	23-07-1997
		JP 10506115 T	16-06-1998
		US 5852042 A	22-12-1998
		ZA 9508117 A	06-09-1996
DE 2417763 A	30-10-1975	AT 346326 B	10-11-1978
		AT 267775 A	15-03-1978
		BE 827777 A	10-10-1975
		CH 612683 A	15-08-1979
		DK 154675 A	12-10-1975
		FR 2267100 A	07-11-1975
		JP 50137972 A	01-11-1975
		JP 50142738 A	17-11-1975
		LU 72252 A	17-03-1976
		NL 7504234 A	14-10-1975
EP 0356234 A	28-02-1990	AT 105554 T	15-05-1994
		DE 68915225 D	16-06-1994
		DE 68915225 T	18-08-1994
		JP 2104578 A	17-04-1990
		US 5047411 A	10-09-1991

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード (参考)
C 0 7 D 401/12		C 0 7 D 401/12	

(31) 優先権主張番号 9 8 1 7 3 5 3 . 7

(32) 優先日 平成10年8月11日(1998. 8. 11)

(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, YU, ZW

(72) 発明者 ハーディ, デイビッド・
イギリス国、エセックス・シー・ビー・
10・1・エツクス・エル、サフロン・ウォールデン、チエスターフオード・パーク
(番地なし)

(72) 発明者 サビルストーンズ, エリザベス・アン
イギリス国、エセックス・シー・ビー・
10・1・エツクス・エル、サフロン・ウォールデン、チエスターフオード・パーク
(番地なし)

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA02 BA03 BA25 BA28
BA39 BA42 BB01 BB04 BB06
BB07 BB08 BB09 BB10 BB11
CA02 CA03 CA06 CA13 CA39
CA41 CA43 CA59 CB01 CB02
DA01 FA03
4C063 AA01 BB07 BB09 CC12 CC14
DD03 DD12 EE03
4H011 AA01 BA01 BA05 BB09 BC01
BC20 DA02 DA15 DA16 DD03
DD04 DE15 DG15